

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

28.12.99 #3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年12月28日

REC'D 18 FEB 2000

出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第373724号

WIPO PCT

出 願 人
Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

09/623140.

EU

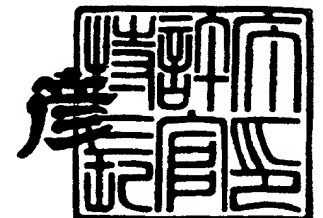
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 2月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3002681

【書類名】 特許願

【整理番号】 P176079

【提出日】 平成10年12月28日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C09J 155/00

【発明の名称】 接着剤組成物、これにより処理された樹脂材料、および
この樹脂材料により補強されたゴム物品

【請求項の数】 15

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3丁目2番6-404号

【氏名】 中村 真明

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100059258

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【選任した代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】 100098383

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 純子

【選任した代理人】

【識別番号】 100101096

【弁理士】

【氏名又は名称】 徳永 博

【選任した代理人】

【識別番号】 100100125

【弁理士】

【氏名又は名称】 高見 和明

【選任した代理人】

【識別番号】 100073313

【弁理士】

【氏名又は名称】 梅本 政夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100097504

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 純雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100102886

【弁理士】

【氏名又は名称】 中谷 光夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100107227

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤谷 史朗

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015093

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712186

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 接着剤組成物、これにより処理された樹脂材料、およびこの樹脂材料により補強されたゴム物品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 側鎖に自己架橋性を有する官能基を少なくとも 1 つ有し、主鎖が炭素-炭素二重結合を 1 つ有する単量体由来の単位からなる重合体 (A) と、エポキシド化合物 (B) と、極性官能基を 2 つ以上有するベンゼン誘導体、極性官能基を 2 つ以上有するメチレンジフェニレン類、およびエポキシ基またはイソシアネート基と反応し得る官能基を分子中に 2 つ以上有する重合体からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の接着促進剤 (C) と、を含んでなることを特徴とする接着剤組成物。

【請求項 2】 前記重合体 (A) の主鎖が、実質的に二重結合を有しないことを特徴とする請求項 1 記載の接着剤組成物。

【請求項 3】 前記重合体 (A) がアクリル系重合体、酢酸ビニル系重合体、または酢酸ビニル・エチレン系重合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の接着剤組成物。

【請求項 4】 前記自己架橋性を有する官能基がオキソザリン基、ビスマレイミド基、(ブロックド) イソシアネート基、エポキシ基、エピチオ基であることを特徴とする請求項 1、2、または 3 記載の接着促進剤組成物。

【請求項 5】 前記接着促進剤 (C) がフェノール類・アルデヒド縮合体であり、ノボラック化反応により得られるフェノール類とアルデヒド供与体の縮合物であることを特徴とする請求項 1～4 のうちいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

【請求項 6】 前記接着促進剤 (C) が水溶性高分子であることを特徴とする請求項 1～5 のうちいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

【請求項 7】 前記エポキシド化合物 (B) が 1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を含む化合物であることを特徴とする請求項 1～6 のうちいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

【請求項 8】 前記重合体 (A) の含有量が接着剤組成物の乾燥重量の 2～70 重量%、かつ、前記接着促進剤 (C) の含有量が接着促進剤の乾燥重量の 10～

75重量%である請求項1～7のうちいずれか1項に記載の接着剤組成物。

【請求項9】 前記接着剤組成物を240℃で30分間熱処理した後、室温に冷却し、この接着剤組成物の乾燥重量100重量部を10重量部の硫黄と160℃で90分間反応させたときの、硫黄加硫反応による接着剤組成物乾燥重量1gあたりの積算反応熱が35J（ジュール）以下であることを特徴とする請求項1～8のうちいずれか1項に記載の接着剤組成物。

【請求項10】 樹脂表面が、請求項1～9のうちいずれか1項に記載の接着剤組成物の層で被覆されたことを特徴とする樹脂材料。

【請求項11】 前記樹脂がポリエステル樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、またはアクリル樹脂であることを特徴とする請求項10記載の樹脂材料。

【請求項12】 前記樹脂が複数のフィラメントを撚り合わせてなるコードであることを特徴とする請求項10または11記載の樹脂材料。

【請求項13】 前記コードが、上撚りと下撚りを有し、下撚りの撚係数が1300～2500であり、上撚りの撚係数が900～1800であることを特徴とする請求項12記載の樹脂材料。

【請求項14】 前記コードを被覆する接着剤組成物の層の乾燥重量が、フィラメント重量の0.5～6.0重量%であることを特徴とする請求項12または13記載の樹脂材料。

【請求項15】 請求項10～14のうちいずれか1項に記載の樹脂材料で補強されたことを特徴とするゴム物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、接着剤組成物、これにより処理された樹脂材料、およびこの樹脂材料により補強されたゴム物品に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレート繊維、ポリエチレンナフタレート繊維を代表とするポリエステル材料、芳香族ポリアミド繊維およびポリビニルアルコール繊維の

材料は、初期弾性率の高さ、優れた熱時寸法安定性を有しており、フィラメント、コード、ケーブル、コード織物、帆布などの形態でタイヤ、ベルト、空気バネ、ゴムホースなどのゴム物品の補強材として極めて有用である。

【0003】

しかし、これらの補強材料は分子構造的に緻密であり、ナイロン・レーヨン等の材料とゴムとを良好に接着させる、レゾルシンとホルムアルデヒド縮合物およびゴムラテックスとから成る接着剤組成物（以下 RFL）ではほとんど接着が得られない。

【0004】

このため、これらの合成繊維とゴムの接着では、エポキシ化合物、イソシアネート化合物およびフェノール類・ホルムアルデヒド化合物などからなる接着剤組成物を、合成繊維に被覆処理して、合成繊維のゴムへの接着性を確保する接着方法、接着剤組成物、および接着剤処理補強用繊維などが種々提案されている。

【0005】

これらの接着方法としては、一浴処理接着法と二浴処理接着法が挙げられる。

一浴処理接着法としては、RFL にフェノール類・ホルムアルデヒド縮合物（WO97/13818）など接着促進物を混合した接着剤組成物を被覆させる方法などが挙げられる。

この一浴処理接着法は、接着剤組成物は通常量を1回塗布するのみで、接着剤組成物の使用量も少なく、原材料、製造コストが優れており、汎用としては十分な接着性能があり、またコード補強ゴム物品の場合、高歪下でのコード耐疲労性が格段に優れており、省資源、省エネルギーなどの観点からも、汎用タイヤのコード接着処理法として好適な特長を有している。

しかしながら、近年益々向上するタイヤ性能の高性能化の熱的入力は厳しくなる一方である。例えば、タイヤなどのゴム物品作製での加硫工程で工程時間短縮のため190℃以上の加硫温度条件による劣化に耐えるタイヤ物品素材への要求がある。また、例えば、従来はレーシングタイヤ種でも190℃前後（ドライバーのためのタイヤ工学 p182 第3行；グランプリ出版；1989年）まで接着性能確保で十分であったが、最近着目されている、ランフラットタイヤ（タイヤ

パンクした状態で走行可能なタイヤ種)ではパンク状態走行での発熱により、200℃以上の条件下で使用され、その後にパンクを補修して再使用されることがある。このような200℃に近い温度という、タイヤ物品としても限界に近い高温下条件においては、接着劣化性という点で、前述の一浴処理法の接着剤組成物では不十分となる可能性がある。

【0006】

また、二浴処理接着法としては、先ず、第1処理液として、ブロックダイソシアネート化合物などの接着促進物とエポキシ化合物を用い、引き続き、第2処理液として、RFL液を含む接着剤組成物を被覆する方法が挙げられる。しかし接着剤組成物を被覆した後の合成繊維コードは硬くなり製造上取り扱いが困難である。加えて、最も重大な欠点として、これらの合成繊維補強ゴム物品を高温下、高歪下で使用した場合、急激な接着劣化、コードの強度劣化を起こすため、これらを補強材として使用したゴム物品の製品寿命を著しく低下してしまう不具合がある。この高温下で使用した場合、急激に接着劣化する理由は、配合するエポキシ樹脂などが硬化することにより接着の化学的劣化が起きるためであると考えられている。また高歪下ではコード耐疲労性が低い理由は、接着剤組成物がエポキシ化合物からなるマトリックスで硬く可撓性が低いためと考えられる。

【0007】

この高温下、高歪下で使用した場合での、接着劣化やコードの強度劣化を抑制するため、第1処理液のブロックダイソシアネート化合物とエポキシ化合物に接着劣化やコードの強度劣化を改質する成分を添加する方法が提案されている。例えば、古くは、接着剤組成物に使われるエポキシ化合物で好適に使用される長鎖脂肪族酸系のグリシジルエステル類など、主分子骨格が軟質な、いわゆる可撓性エポキシ樹脂(エポキシ樹脂の高機能化と市場展望p162;1990年;CMC出版)適用したり、また例えば、エポキシ化合物/ブロックダイソシアネートにゴムラテックスをフィラーとして混合した第1処理液を被覆し、次いでRFLからなる第2処理液を処理する方法(例えば、特公昭60-24226号公報)、エポキシ化合物/ブロックダイソシアネートにベントナイトを混合(例えば、特公昭57-29586号公報)する方法、エポキシ化合物/ブロックダイソ

シアネートにスメクタイトなどケイ酸塩化合物をフィラーとして混合（例えば、特公昭57-29586号公報）する方法が挙げられ、また、これらの第1処理液接着剤組成物で処理した合成繊維が市販されている。しかしながら、前述の種々二浴処理法で処理した合成繊維は、高歪下での使用におけるコード強度劣化、および耐熱接着力、特にパンク走行時の200℃以上の温度条件下では耐接着劣化性が十分であるとはいえない。

【0008】

また、特公平3-26690号公報には、タイヤコード接着用のオキサゾリン基含有ラテックスが開示されており、特開平5-339552号公報には、オキサゾリン基含有水溶性重合体が水性媒体に溶解してなる繊維接着剤組成物が、また、特開平6-123078号公報には、ポリエポキシド化合物とブロックドポリイソシアネート化合物およびゴムラテックスを含む第1処理液で処理し、次いでRFLにオキサゾリン基を有する化合物を添加配合した第2処理液で処理する方法が開示されているが、これら接着剤組成物で処理した合成繊維のコード強度劣化性、耐熱接着力、特に200℃での苛酷な温度条件範囲での耐接着劣化性が十分であるとはいえない。

従って、ポリエチレンテレフタレート繊維、ポリエチレンナフタレート繊維を代表とするポリエステル材料、芳香族ポリアミド繊維またはポリビニルアルコール繊維の材料をランフラットタイヤ種のタイヤ補強用プライ材で実用化されている例はほとんどみられない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、接着初期および200℃の高温条件下においても接着劣化耐久性が十分な、接着剤組成物、およびこのような接着剤組成物で処理したコード形状等の樹脂材料、およびこのような樹脂材料で補強した耐疲労性に優れたゴム物品を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明は以下の構成とする。

(1) 本発明の接着剤組成物は、側鎖に自己架橋性を有する官能基を少なくとも1つ有し、主鎖が炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体由来の単位からなる重合体(A)と、エポキシド化合物(B)と、極性官能基を2つ以上有するベンゼン誘導体、極性官能基を2つ以上有するメチレンジフェニレン類、およびエポキシ基またはイソシアネート基と反応し得る官能基を分子中に2つ以上有する重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の接着促進剤(C)と、を含んでなることを特徴とする。

【0011】

また、前記重合体(A)の主鎖が、実質的に二重結合を有しないと好ましく、前記重合体(A)がアクリル系重合体、酢酸ビニル系重合体、または酢酸ビニル・エチレン系重合体であると好ましい。さらに、重合体(A)の自己架橋性を有する官能基がオキシザリン基、ビスマレイミド基、(ブロックド)イソシアネート基、エポキシ基、エピチオ基であると好ましい。また、前記接着促進剤(C)がフェノール類・アルデヒド縮合体であり、ノボラック化反応により得られるフェノール類とアルデヒド供与体の縮合物であると好ましく、さらに、水溶性高分子であると好ましい。さらに、前記エポキシド化合物(B)が1分子中に2個以上のエポキシ基を含む化合物であると好ましい。

【0012】

また、好ましくは、前記重合体(A)の含有量が接着剤組成物の乾燥重量の2〜70重量%、かつ、前記接着促進剤(C)の含有量が接着促進剤の乾燥重量の10〜75重量%である。

【0013】

前記接着剤組成物を240℃で30分間熱処理した後、室温に冷却し、この接着剤組成物の乾燥重量100重量部を10重量部の硫黄と160℃で90分間反応させたときの、硫黄加硫反応による接着剤組成物乾燥重量1gあたりの積算反応熱が35J(ジュール)以下であると好ましい。

【0014】

(2) 本発明の樹脂材料は、樹脂表面が、上記各接着剤組成物の層で被覆されたことを特徴とする。

また、前記樹脂がポリエステル樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、またはアクリル樹脂であると好ましく、前記樹脂が複数のフィラメントを撚り合わせてなるコードであると好ましい。また、前記コードが、上撚りと下撚りを有し、下撚りの撚係数が1300～2500であり、上撚りの撚係数が900～1800であると好ましい。さらに、前記コードを被覆する接着剤組成物の層の乾燥重量が、フィラメント重量の0.5～6.0重量%であると好ましい。

【0015】

(3) 本発明のゴム物品は、上記各樹脂材料で補強されたことを特徴とする。

【発明の実施の形態】

【0016】

本発明者は、補強材である樹脂（例えば、合成繊維）等とゴム組成物等とを接着剤組成物で接着する際に、いずれかに含まれる硫黄などの架橋剤が接着剤組成物へ移行し、その結果、接着剤組成物が架橋されるような接着剤組成物について、熱的刺激による補強材とそのコーティングゴム組成物（以下被着ゴムという）との間の不可逆的な接着劣化を種々検討した結果、合成繊維材料に被覆される接着剤組成物には、オキソザリン基を含有するアクリル系重合体など、自己架橋性を有する官能基を有する重合体を含有させた特定の接着剤組成物とすることが、接着劣化の抑制に有効であることを見い出した。

ゴムの補強材の形態は、特に限定されず、コード、フィルム、短繊維、不織布などいずれでもよいが、ここでは、補強材の形態として、コードを例にとり、本発明を詳細に説明する。

【0017】

高温に耐える接着剤組成物は、物理的耐熱性（短期耐熱性）と化学的耐熱性（長期耐熱性）が良いことが必要である（分類は、機能性接着剤の開発と応用（下巻）p174；1997年；CMC出版社による）。ここにおいて、物理的耐熱性はガラス転移温度や融点など温度により可逆的に変化する耐熱性で、分子の凝集状態や分子鎖運動の物理状態変化から説明される。一方、化学的耐熱性は温度と時間の関数からなり、接着剤成分が何らかの反応で化学構造の変化を起こし、非可逆的な物性変化であると分類されている。本発明の低硫黄加硫性の重合体（

A) を含有させる方法は主に化学的耐熱性の改善に有効である。

【0018】

従来から接着方法として、RFLを含む1浴処理法については、熱的刺激による補強材とそのコーティングゴム組成物との間の接着劣化抑制は、接着剤組成物の加硫抑制が有効であることを指摘している。すなわち、接着剤組成物を被覆したコードを含むゴム物品に熱的刺激を与えると、ゴム配合物中から拡散する加硫剤、加硫促進剤等により接着剤組成物中のゴムラテックスが加硫する。この結果生じる接着剤層の硬化により、コードと接着剤層間に応力集中（いわゆる接着歪）が発生する。このとき、被着合成繊維がレーヨン、ナイロンなど、コードと接着剤層間の接着性が高い界面結合であれば、接着が維持されるが、ポリエステル材料など分子構造的に緻密で架橋できる官能基が少ない材料の場合は、コードと接着剤層間の相互作用が弱く、温度が高いほど短時間で接着力は低下してしまう。また、ゴムラテックスの加硫による硬化は、ラテックスのもつ分子の可撓性を損なうため、接着剤層に発生する応力をラテックスが緩和する効果を小さくする。

【0019】

本発明者らは、接着剤組成物の加硫反応性を抑制、もしくは遅延することで耐熱性を改善する手段を種々検討したところ、あらかじめ接着剤組成物に、加硫抑制効果をもつ物質、例えば酸などを添加して、耐熱性を付与する手法（特開平6-287865号公報）、ゴムラテックス自体の加硫を抑制するため、架橋反応点のブタジエンモノマー組成を減らす手法（特開平3-163181号公報参照）が、熱的刺激に対する硫黄加硫による化学的劣化に対し有効であることを見出している。ところが、化学的耐熱性改善するため、過度にゴムラテックス自体の加硫を抑制しすぎると、接着剤組成物と被着ゴム界面での、被着ゴムのポリマーと接着剤組成物中のラテックスゴムとの共加硫性が低くなり、被着ゴム配合との相溶性が十分でない場合は、接着力が低下する不都合が生じることがある。そこでゴムラテックスの一部を、非加硫性のエマルジョンに代替して、接着剤組成物の加硫反応性を下げるについて検討したところ、耐熱性が向上することがわかった。すなわち、ゴム物品においては、被着繊維材料に接着させる接着剤組成

物の硫黄加硫性を一定量より少なくする方が、熱的刺激による化学的劣化を小さくできることが分かった。

【0020】

また、この知見より、2浴処理接着法についても、被着繊維材料に接着させる接着剤組成物（第1処理液）を硫黄架橋性の少ない配合材料からなる接着剤組成物とし、この第1処理液で接着処理した後、次いで、RFLなど被着ゴムと共加硫性のある接着剤組成物からなる第2処理液で処理する二浴処理接着方法とすれば、硫黄架橋による化学的構造変化による応力が、直接に、被着繊維材料と接着剤組成物の界面に集中することがなく、このような接着構造にすると更に化学的劣化を抑制する可能性が示唆される。

【0021】

そこで、2浴処理接着法についても種々検討した結果、ノボラック型フェノール樹脂や芳香族系ブロックダイソシアネートなどの接着促進剤とオキシザリン基などの自己架橋性官能基を含有する低硫黄加硫性の重合体（A）を含んでなる、硫黄加硫性が低い接着剤組成物は、200℃などの高温下の不可逆な化学的劣化による接着力低下が著しく小さくなることを発見した。

【0022】

さらに、この接着促進剤と重合体（A）にエポキシド化合物を組み合わせた接着剤組成物は、200℃などの高温下の不可逆な化学的劣化による接着力低下が著しく小さくなると同時に、物理的耐熱性も高くなることを見出した。また、重合体（A）を含まない接着剤組成物対比、耐高歪時のコード強力低下性が良好になることを発見した。

【0023】

これら本発明の接着剤組成物で処理した合成繊維、樹脂および、それらで補強したゴム物品は、高温下の耐熱接着劣化性が良くなることを見出した。

【0024】

重合体（A）について説明する。

重合させる単量体が、炭素-炭素二重結合を1つ含有するエチレン性不飽和単量体および炭素-炭素二重結合を2つ以上含有する単量体からなり、好ましくは

全単量体の仕込み量を基準として付加反応性のある炭素-炭素二重結合を2つ以上含有する単量体のモル比が10モル%以下である重合体で、かつ自己架橋性を有する官能基を含有する。

【0025】

本発明における重合体(A)は、自己架橋性の官能基を有するものであり、接着剤、粘着剤、塗料、コーティング剤等として一般に用いられる有機重合体を主骨格とするが、主鎖構造に硫黄などの架橋剤の反応点となる二重結合部位を与える、炭素-炭素二重結合を2つ以上含有する単量体が、全単量体の仕込み量を基準として、モル比で10モル%以下、好ましくは0%である。

なお、重合体(A)は、側鎖に炭素-炭素二重結合をもつことができるが、この二重結合は硫黄との反応性の低いものが好ましい。

【0026】

本発明における重合体(A)の主骨格を構成する単量体で、炭素-炭素二重結合を1つ含有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等の α -オレフィン類；スチレン、 α -メチルスチレン、モノクロルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、スチレンスルホン酸ナトリウム等の α , β -不飽和芳香族単量体類；イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ブテントリカルボン酸などのエチレン性カルボン酸類及びその塩；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル等の不飽和カルボン酸のエステル類；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステル、マレイン酸モノブチルエステルなどのエチレン性ジカルボン酸のモノエステル類；イタコン酸ジエチルエステル、フマル酸ジブチルエステルなどのエチレン性ジカルボン酸のジエステル類；アクリルアミド、マレイン酸アミド、N-メチロールアクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、マレイ

ン酸アミド等の α 、 β -エチレン性不飽和酸のアミド類；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の水酸基含有モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル、 α -クロロアクリルニトリル等の不飽和ニトリル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルケトン；ビニルアミド；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等の含ハロゲン α 、 β -不飽和単量体類；酢酸ビニル、吉草酸ビニル、カプリル酸ビニル、ビニルピリジン等のビニル化合物；ビニルピロリドンの等の複素環式ビニル化合物；ビニルエトキシシラン、 α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の不飽和結合含有シラン化合物などが挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらの単量体のラジカル付加重合により重合体（A）を得ることが好ましい。

【0027】

本発明における重合体（A）の主骨格を構成する単量体で、炭素-炭素二重結合を2つ以上含有する単量体としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、クロロプレンなどのハロゲン置換ブタジエンなどの共役ジエン系単量体；ビニルノーボルネン、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン等の非共役ジエン系単量体等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0028】

上記重合体（A）としては、基材への密着性に優れている点から、酢酸ビニル系重合体、エチレン-酢酸ビニル系共重合体、（メタ）アクリル酸エステル系重合体等が好適に用いられる。

【0029】

上記重合体（A）のガラス転移温度は -50°C 以上 180°C 以下が好ましく、特に好ましくは 0°C 以上 120°C 以下、更に好ましくは 50°C 以上 100°C 以下である。この理由は -50°C 未満であると高温使用時のクリープ性が大きくなり、 180°C 超過では硬くなりすぎるため、軟質な熱可塑性樹脂特有の応力緩和性

が小さくなる。また、タイヤ使用時などの高歪下でのコード疲労性が低下するため好ましくない。

【0030】

上記重合体（A）に、導入する自己架橋性を有する官能基としては、オキサゾリン基、エポキシ基、ビスマレイミド基、（ブロックド）イソシアネート基、エピチオ基が挙げられる。自己架橋性の官能基を導入する理由は、上記重合体（A）に接する他の接着剤組成物成分や被着体成分との界面で架橋反応することにより、接着性が向上するためである。

【0031】

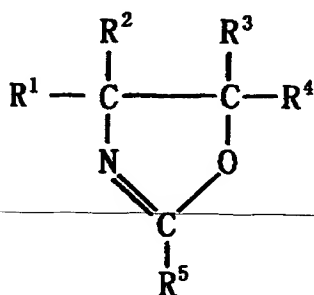
重合体に、自己架橋性を有する官能基を導入して、上記重合体（A）とする方法は、特に限定されない。例えば、オキサゾリンを有する単量体、エポキシ基を有する単量体、マレイミドを有する単量体、ブロックドイソシアネート基を有する単量体、エピチオ基を有する単量体等を、重合体を重合する際に共重合させる方法等を採用することができる。

【0032】

本発明においてオキサゾリンを有する単量体は、下記の一般式で表される。

【0033】

【化1】



【0034】

〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、アルキル、アラルキル、フェニルまたは置換フェニルであり、 R^5 は付加重合性不飽和結合を持つ非環式有機基である。〕によって表されるものである。

【0035】

オキサゾリン基を有する単量体としては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリンを挙げることができる。

これらのうち、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが工業的にも入手し易いため好適である。

単量体は2-オキサザリン基を含有するアクリル系重合体あるいはアクリル・スチレン共重合体であると好ましい。オキサザリン基を含有するアクリル系重合体と、重合させる単量体のうちブタジエン単量体のモル比が～10モル%であるビニルピリジン・スチレン・ブタジエン共重合体ラテックスであると好ましい。

【0036】

エポキシ基を有する付加重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸β-メチルグリシジル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、6-ビニルエポキシノルボルナなどの脂環式エポキシ基を有する(メタ)アクリルモノマーなど、不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類等が挙げられる。特に(メタ)アクリル酸グリシジルが好ましい。

【0037】

ビスマレイミド基を有する単量体としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-(p-メチルフェニル)マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどを挙げることができる。特に、マレイミドが好ましい。

【0038】

ブロックダイソシアネート基を有する単量体は、下記の一般式で表される。

【0039】

【化 2】



【0040】

【式中、 R^6 は水素原子またはメチル基、 X は $-\text{OBO}-$ （但し、 B はハロゲン原子またはアルキル基で置換されていてもよい炭素原子数2～10のアルキレン基）または $-\text{NH}-$ 、 Y は芳香族ジイソシアネートのイソシアネート残基、 Z はケトオキシムの水素残基である。】

【0041】

ブロックドイソシアネート基を有する単量体は、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基を有する単量体を公知のブロック剤を付加反応させることで得られる。

【0042】

エピチオ基を有する単量体としては、（メタ）アクリル酸-2, 3-エピチオプロピル、（メタ）アクリル酸- β -メチルグリシジル、脂環式エポキシ基を有する（メタ）アクリルモノマーなどの不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類等が挙げられる。特に（メタ）アクリル酸-2, 3-エピチオプロピルが好ましい。

【0043】

上記の自己架橋性官能基を有する重合体（A）としては、長期貯蔵時における自己架橋性官能基の保存安定性が良好であるオキサゾリン基、（ブロックド）イソシアネート基を有する重合体（A）等が好適に用いられる。

【0044】

本発明にかかる重合体（A）を重合させる単量体で、炭素-炭素二重結合を2つ以上含有する単量体のモル比が10モル%以下であることが好ましく、特に好ましくは0モル%である。10モル%を越えると、重合体（A）が熱的刺激で加硫反応が促進されると硬化し、熱可塑性樹脂特有の軟質な応力緩和性が小さくな

り、また、架橋で分子鎖を拘束するのに伴う応力が発生するため、加硫による化学的接着劣化が著しくなるので好ましくない。

【0045】

本発明の重合体（A）のガラス転移温度は -50°C 以上 180°C 以下とするが、好ましくは -30°C 以上 130°C 以下であり、特に好ましくは 50°C 以上 100°C 以下である。この理由は、ガラス転移温度が -50°C 未満では重合体（A）が軟質になりすぎクリープ性がよくなるからである。また、 180°C 超過では重合体（A）が硬質になりすぎ、熱可塑性樹脂特有の接着層の内部応力緩和効果が小さくなり接着劣化しやすい接着剤組成物となるほか、処理した繊維コードが硬くなり高歪下でのコード疲労性も低下するので好ましくない。

【0046】

本発明の重合体（A）が、主骨格に加硫反応性の炭素-炭素二重結合を含まないことが好ましく、アクリル系重合体、酢酸ビニル系重合体、酢酸ビニル・エチレン系重合体であることが、工業上入手しやすいなどの理由で好ましい。

【0047】

本発明にかかる重合体（A）が有する自己架橋性官能基の量は、全単量体の仕込量を基準として、自己架橋性官能基有する付加重合性単量体が、0.5重量%以上20重量%以下、好ましくは2重量%以上10重量%以下である。この理由は、0.5重量%未満では、架橋性官能基を含有しないラジカル付加重合体よりも、架橋による接着向上が明らかにならないためである。また、10重量%以下である理由は自己架橋による硬化が大きくなるため、接着力が低下するため好ましくない。

なお、自己架橋性官能基がエポキシ基である場合は、エポキシ基を有する付加重合性単量体の量は、重合させる単量体の総重量に対し、0.01ミリグラム当量以上、1ミリグラム当量以下であるのがよい。

【0048】

エポキシド化合物（B）について説明する。

本発明の接着剤組成物に含ませることが出来るエポキシ化合物（B）としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を含む化合物が好ましく、更に好ましくは、

多価アルコール類とエピクロルヒドリンの反応生成物である。

【0049】

本発明の接着剤組成物は、重合体（A）が接着剤乾燥重量の2%～70重量%、接着促進剤（B）が接着剤乾燥重量10%～75重量%ある接着剤組成物であると好ましい。

【0050】

接着促進剤（C）について説明する。

接着促進剤（C）の「エポキシ基またはイソシアネート基と反応し得る官能基を分子中に二つ以上有する重合体」は、その構造に特に制限はなく、直鎖であっても、分岐していても、あるいは二次元、三次元に架橋していても良いが、性能の点から、直鎖、あるいは、分岐鎖のみの重合体が好ましい。この重合体の特徴としては、主鎖がゴムまり状にならず、広がることである。このように主鎖が広がり、樹脂表面に付着することにより、樹脂表面に官能基を与え、接着剤層との強固な接着を可能にする。

エポキシ基またはイソシアネート基と反応し得る官能基の具体的な例としては、カルボキシル基が挙げられ、具体的にはカルボキシル基をもつ α -オレフィン系高分子、イソブテン無水マレイン酸共重合体であることが好ましい。

反応性を有する極性官能基を含有するメチレンジフェニレン類（以下、メチレンジフェニレン類と称することがある）は、メチレンジフェニル、ポリメチレンポリフェニル類など芳香族類をメチレン結合された様式の線状化合物または架橋性の極性官能基を有する芳香族類である。

【0051】

本発明のベンゼン誘導体、メチレンジフェニレン類は、主骨格が芳香族類または芳香族類をメチレン結合された様式の線状化合物であることが好ましい。この理由は、基材のポリエチレンテレフタレートなどは、扁平線状な高分子鎖からなり、この高分子鎖間もしくは表面は π 電子的雰囲気であるため、接着促進剤の主骨格が、芳香族か、線状で側面に芳香族性 π 電子を有する構造であると、基材の高分子鎖間への分散や、表面への吸着など π 電子的な相互作用が得られやすい。芳香族類をメチレン結合された様式の線状化合物の場合、接着促進剤の芳香族類

とメチレン結合量により分子量を調節できる。分子量については特に制限されないが、一般的に分子量1万以下が好ましい。この理由は、高分子量になるほど、基材と接着剤層間の投錨効果が増すが、基材への拡散性が小さくなり、分子量1万以上になると、投錨効果がほとんど一定にも拘わらず、基材への拡散性が小さくなるからである。

【0052】

また、ベンゼン誘導体、メチレンジフェニレン類は、極性官能基を2つ以上含有しなければならない。この極性官能基は、ポリエステルなど基材の高分子鎖間の疎水的雰囲気下では、極性を有することで、官能基および接着促進剤が高分子鎖間より表面に位置する方が安定的となる。またこの表面の官能基が反応性を有することで、ポリエステルなど基材に反応性の官能基を与えることができる。この極性官能基は、接着剤組成物に含まれるエポキシ化合物のエポキシ基、メチロール基、その他の基など、反応性がある基であれば特に指定されないが、好ましくは、大きすぎて立体障害になる官能基や、極性が強すぎる官能基でないことが、接着促進剤の主骨格と基材の相互作用を妨げないため好ましい。具体的には、(ブロッコド)イソシアネート基、エポキシ基などの架橋性官能基、または、水酸基、アミノ基、カルボキシル基が挙げられる。特に、好ましくは(ブロッコド)イソシアネート基である。

【0053】

メチレンジフェニレン類の具体例としては、フェノール類とアルデヒド供与体の縮合物、ジフェニルメタンジイソシアネート類または芳香族ポリイソシアネート類またはそのブロック化物の反応生成物、ポリメチレンポリフェニルエポキシ類などがあげられる。

【0054】

前記フェノール類・アルデヒド縮合体は、フェノールやアルキルフェノール、*m*-メトキシフェノール、ハロロフェノール、アミノフェノール、ニトロフェノール、レゾルシン、アルキルレゾルシンの1種もしくは2種以上からなるフェノール類とアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体のレゾール化反応ではノボラック化反応により得ることができる。これらのうち、レゾルシンとホルムアル

デヒドの縮合物が好ましい。

また、ジフェニルメタンジイソシアネート類または芳香族ポリイソシアネート類またはそのブロック化物の反応生成物としては、ポリメチレンポリフェニルエポキシ類、トルエンジイソシアネートまたは／およびジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート類または／およびポリメチレンポリフェニルイソシアネート類からなるグループから選ばれる少なくとも一種から成るイソシアネート化合物またはそのブロック化合物であると好まし 極性官能基を2つ以上有するベンゼン誘導体としては、ベンゼン-1, 2-ジイソシアネート、ベンゼン-1, 3-ジイソシアネート、ベンゼン-1, 4-ジイソシアネート等が挙げられる。

【0055】

前記接着剤組成物を240℃で30分熱処理させた後、室温に冷却した乾燥重量100重量部を160℃で硫黄10重量部と90分反応させたときの、硫黄加硫反応による接着剤組成物の1gあたりの積算反応熱が35J以下であると好ましい。

この理由は、熱的刺激で加硫反応が促進されると硬化し、熱可塑性樹脂特有の軟質な応力緩和性が小さくなり、また、架橋で分子鎖を拘束するのに伴う応力が発生するため、加硫による化学的接着劣化が著しくなるので好ましくないからである。

【0056】

また、本発明の接着剤組成物は、合成繊維などの合成樹脂材料被着体と硫黄を含むゴム組成物被着体間の接着など、いずれかの被着体に含まれる加硫剤が接着剤組成物へ移行し、接着剤組成物が加硫剤により架橋されることを特徴とする接着方法において効果が得られることは言うまでもない。

【0057】

本発明の接着剤組成物は、2-オキソザリン基を含有するアクリル系重合体と、トルエンジイソシアネートまたは／およびジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート類または／およびポリメチレンポリフェニルイソシアネート類などのイソシアネート化合物またはそれらイソシアネート化合物とブロック化剤の反応物、および1分子中に2個以上のエポキシ基を含む、多価アルコール類とエピ

クロルヒドリンの反応生成物であるポリエポキシド化合物を含むと好ましい。

【0058】

前記加硫剤としては、硫黄、またはテトラメチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラサルファイドなどのチウラムポリサルファイド化合物、4,4-ジチオモルホリン、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾキノンジオキシム、環式硫黄イミドなどの有機加硫剤が挙げられる。

【0059】

本発明の接着剤組成物を二液性接着剤組成物として使用し、樹脂と、硫黄を含むゴム組成物とを接着する場合には、前記接着剤組成物を接着液Ⅰとし、次に使用する接着液Ⅱとして、レゾルシンとホルムアルデヒドとゴムラテックスを含んでなる接着剤組成物を使用することができる。本発明の低硫黄反応性の接着剤組成物（接着液Ⅰ）を被着体樹脂材料に接着処理した後、このゴムラテックスを含む接着剤組成物（接着液Ⅱ）を接着処理し、この後、ゴムと接着する。この場合、接着液Ⅰによる層が接着液Ⅱによる層より樹脂側にあると効果的であることは言うまでもない。被着体である樹脂材料としては、ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンナフタレート等のポリエステルからなる繊維コード等が挙げられる。

また、本発明の接着剤組成物は各成分を混合することより、常法に従って得ることかでき、これを利用した樹脂材料およびゴム物品は、それぞれ常法により製造することができる。

【0060】

【実施例】

本発明を具体的に説明する。

【0061】

本発明の接着剤組成物は、以下の成分を使用した。

〔重合体（A）〕

A成分：側鎖に自己架橋型の官能基を少なくとも一つ有し、主成分が、炭素-炭素二重結合を一つ有する単量体由来の単位から成る重合体

A-1 エポクロスK1030E 株式会社日本触媒製

A-2 エポクロス K2030E 株式会社日本触媒製

A-3 合成例 1 の重合体 (調製法を下記に示す。)

A-4 合成例 2 の重合体 (調製法を下記に示す。)

A-5 合成例 3 の重合体 (調製法を下記に示す。)

[エポキシド化合物]

B 成分 : エポキシド化合物

B-1 デナコール EX-614 ナガセ苛性工業株式会社

(カプロラクタムブロックドメチレンビス-(4-フェニルイソシ

アナート)

[接着促進剤]

C-1 エラストロン BN27 第一工業製薬株式会社製

(ポリグリセロールポリグリシジルエーテル)

C-2 エラストロン BN69 第一工業製薬株式会社製

(イソシアネート基を 12 重量%以上含有するジフェニルメタンジイソシアネート系化合物のイソシアネート基をオキシム系化合物でブロックしたブロック化イソシアネート系化合物)

C-3 ペナコライト R50 INDOSPEC CHEMICAL CORPORATION (インドスペック ケミカル コーポレーション) 製

(ノボラック化反応で得られるレゾルシン・ホルムアルデヒド重合体

C-4 グリルボンド IL6 EMS-CHEMIE-AG 社製

C-5 デナコール EM-150 ナガセ化成工業株式会社製

C-6 合成例 4 の合成品

C-7 イソバン 10 株式会社クラレ

(イソブチレン・無水マレイン酸交互共重合体)

重合体 (A) の調製法

【0062】

1) 合成例 1 (A-3)

攪拌機、還流冷却器、窒素導入管、温度計及び滴下ロートを備えたフラスコに、脱イオン水 782.4 部及びハイテノール N-08 (第一工業製薬株式会社製

のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩) 15%水溶液 128部を仕込み、適量の28%アンモニア水でpH 9.0に調整し、ゆるやかに窒素ガスを流しながら70℃に加熱した。そこへ過硫酸カリウムの5%水溶液 64部を注入し、続いて予め調整しておいたアクリル酸ブチル 144部、1,3-ブタジエン 144部、スチレン 432部からなる単量体混合物を3時間にわたって滴下した。反応中は窒素ガスを吹き込み続け、フラスコ内の温度を70±1℃に保った。滴下終了後も2時間同じ温度に保った後、内温を80℃に昇温させて1時間攪拌を続けて反応を完結させた。その後冷却し、不揮発分39.8%、pH 8.0の重合体水性分散液を得た。

【0063】

2) 合成例2 (A-4)

攪拌機、還流冷却器、窒素導入管、温度計及び滴下ロートを備えたフラスコに、脱イオン水 782.4部及びハイテノールN-08 (第一工業製薬株式会社製のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩) 15%水溶液 128部を仕込み、適量の28%アンモニア水でpH 9.0に調整し、ゆるやかに窒素ガスを流しながら70℃に加熱した。そこへ過硫酸カリウムの5%水溶液 64部を注入し、続いて予め調整しておいた1,3-ブタジエン 86.4部、スチレン 489.6部及び2-イソプロペニル-2-オキサゾリン 64部からなる単量体混合物を3時間にわたって滴下した。反応中は窒素ガスを吹き込み続け、フラスコ内の温度を70±1℃に保った。滴下終了後も2時間同じ温度に保った後、内温を80℃に昇温させて1時間攪拌を続けて反応を完結させた。その後冷却し、不揮発分39.8%、pH 8.0の2-オキサゾリン基含有重合体水性分散液を得た。

上記で生成した水性分散液体に2-オキサゾリン基が存在していることは、2-オキサゾリン基中の炭素-窒素二重結合の強い吸収(波数1655~1657 cm^{-1})があることをフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) で確認することができる。

【0064】

3) 合成例3 (A-5)

攪拌機、還流冷却器、窒素導入管、温度計及び滴下ロートを備えたフラスコに、脱イオン水 782.4 部及びハイテノール N-08 (第一工業製薬株式会社製のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩) 15% 水溶液 128 部を仕込み、適量の 28% アンモニア水で pH 9.0 に調整し、ゆるやかに窒素ガスを流しながら 70℃ に加熱した。そこへ過硫酸カリウムの 5% 水溶液 64 部を注入し、続いて予め調整しておいた 1,3-ブタジエン 28.8 部、スチレン 547.2 部及び 2-イソプロペニル-2-オキサゾリン 64 部からなる単量体混合物を 3 時間にわたって滴下した。反応中は窒素ガスを吹き込み続け、フラスコ内の温度を $70 \pm 1^\circ\text{C}$ に保った。滴下終了後も 2 時間同じ温度に保った後、内温を 80℃ に昇温させて 1 時間攪拌を続けて反応を完結させた。その後冷却し、不揮発分 39.8%、pH 8.0 の 2-オキサゾリン基含有重合体水性分散液を得た。

上記で生成した水性分散液体に 2-オキサゾリン基が存在していることは、2-オキサゾリン基中の炭素-窒素二重結合の強い吸収 (波数 $1655 \sim 1657\text{ cm}^{-1}$) があることをフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) で確認することができる。

【0065】

上記 C-6 成分 合成例 4 (共縮合樹脂) の調製法

(a) 温度計、攪拌機、還流冷却器、及び滴下ロートを備えた反応装置に、m-クレゾール 200 重量部 (1.85 モル)、水 100 重量部、及び水酸化カルシウム 0.47 重量部を仕込み、60℃ で攪拌しながら、0.5 時間かけて 37% ホルマリン 189 重量部 (2.32 モル) を滴下し、更に同温度にて 4.5 時間攪拌を続け、レゾール化反応を行った。

(b) 次に、m-アミノフェノール 213 部 (1.95 モル) を仕込み、100℃ で 4 時間攪拌を続け、ノボラック化反応を行った。

(c) その後、160℃ に昇温し、 N_2 ガスをパージしながら 160℃ にて 1.5 時間熱処理を行い、未反応モノマーをノボラック化した。

(d) 次に、200℃ に昇温し、5 torr の減圧下で 0.5 時間かけ未反応モノマーを留去して、目的とするノボラック型の m-クレゾール・m-アミノフ

エノール・ホルムアルデヒド共縮合樹脂を得た。

(e) 得られた共縮合樹脂の組成は、モノマー 9 %、4 核体以上の含有率 65 %、構成モノマーの共縮合モル比 m -クレゾール/ m -アミノフェノール = 0.97、軟化点 121℃であった。

(f) この共縮合樹脂を苛性ソーダ水溶液とした（共縮合樹脂 20.0 重量部、苛性ソーダ 1.2 重量部、水 78.8 重量部）。

【0066】

二浴式の場合の接着剤組成物（接着液（I-I））

これは、樹脂の表面に被覆された本発明の接着剤組成物（接着液（I））の層の表面にさらに被覆させるゴムラテックスを含む接着剤組成物である。

先ず、下記に示す組成の混合物を調製し、室温で 8 時間熟成して、レゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂液を得る。

水	524.01 重量部
レゾルシン	15.12 重量部
ホルマリン（37 %）	16.72 重量部
苛性ソーダ（10 %）	4.00 重量部

次に、このレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂液 566.85 重量部に、ジェイエスアール株式会社製ビニルピリジーン-スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス（JSR0655）を 433.15 重量部を添加した後、室温で 16 時間熟成し、接着液（I-I）を得た。

【0067】

試験方法は以下のとおりである。

（1）初期接着力

接着剤組成物処理コードを未加硫状態のゴム組成物に埋め込み、170℃×30分、20 kg/cm² の加圧下で加硫する。加硫物からコードを掘り起こし、25℃の雰囲気下、30 cm/分の速度でコードを加硫物から剥離する時の抗力を測定し、これを初期接着力とした。

（2）熱劣化後接着力

前記と同様にして得た加硫後のサンプルを、さらに、200℃のオーブン中に

20分間置いた後、前記と同様にしてコードを加硫物から剥離する時の抗力を測定し、これを熱劣化後接着力とした。

(3) 高温接着力

前記と同様にして得た加硫後のサンプルを用い、加硫物からコードを掘り起こし、200℃の雰囲気下、30cm/分の速度でコードを加硫物から剥離する時の抗力を測定し、これを高温接着力とした。

(4) 総合耐熱接着力

前記と同様にして得た加硫後のサンプルを、さらに、200℃のオープン中に20分間置いた後、加硫物からコードを掘り起こし、200℃の雰囲気下、30cm/分の速度でコードを加硫物から剥離する時の抗力を測定し、これを総合耐熱接着力とした。

(5) 疲労性試験

JIS L1017-1983 3.2.2.1A法に準拠して、チューブ疲労を測定した。サンプルの加硫条件は160℃で20分である。

【0068】

【表 1】

	A成分		B成分		C成分		初期 (N/本)	熱劣化後 (N/本)	高温 (N/本)	総合 (N/本)
比較例1	A-1	80		0	C-2	20	2.2	2.1	0.8	0.6
比較例2	A-1	30		0	C-3	70	25.2	14.2	0.8	0.7
比較例3		0	B-1	40	C-1	60	26.8	3.1	1.3	0.5
比較例4	A-3	25	B-1	45	C-1	30	8.4	1.3	0.6	0.6
比較例5	A-4	25	B-1	45	C-1	30	23.4	1.1	1.1	0.7

【0069】

【表 2】

	A成分		B成分		C成分		初期 (N/本)	熱劣化後 (N/本)	高温 (N/本)	総合 (N/本)
実施例1	A-1	15	B-1	45	C-1	40	24.9	9.2	5.9	6.4
実施例2	A-1	20	B-1	45	C-1	35	23.1	7.2	4.4	5.0
実施例3	A-1	25	B-1	45	C-1	30	22.1	12.3	4.9	5.5
実施例4	A-1	25	B-1	35	C-1	40	24.7	12.6	4.4	4.9
実施例5	A-1	25	B-1	55	C-1	20	22.9	11.7	4.9	5.3
実施例6	A-1	25	B-1	65	C-1	10	23.4	11.5	3.4	4.0
実施例7	A-1	30	B-1	45	C-1	25	24.7	13.2	4.4	4.8

【0070】

【表3】

	A成分		B成分		C成分		初期 (N/本)	熱劣化後 (N/本)	高温 (N/本)	総合 (N/本)
実施例8	A-2	25	B-1	45	C-1	30	25.4	12.9	1.8	1.1
実施例9	A-5	25	B-1	45	C-1	30	25.3	10.1	1.6	1.5
実施例10	A-1	25	B-1	45	C-4	20	26.0	12.0	1.4	1.2
実施例11	A-1	25	B-1	45	C-5	30	22.3	12.3	1.7	1.4
実施例12	A-1	35	B-1	45	C-3	20	28.2	15.9	2.0	2.0
実施例13	A-2	25	B-1	45	C-5	30	23.6	18.1	2.3	1.6
実施例14	A-1	18	B-1	45	C-6	47	24.2	10.4	2.0	1.6
実施例15	A-1	23	B-1	37	C-1/C-7	32/8	26.3	16.7	1.6	1.4
実施例16	A-1	23	B-1	37	C-2/C-7	32/8	25.6	15.0	1.6	1.5

【0071】

比較例 1～3 は 2 成分の系、比較例 4 は重合体 A が自己架橋性の官能基をもたない例、比較例 5 は重合体 A の主鎖に二重結合が多い例である。

表 2 にある実施例 1～7 は、各成分の配合比を変化させた例である。配合比を変えても、比較例よりも良好な接着性を示すことがわかる。

表 3 にある実施例 8～16 は、各成分に異なる薬品を用いた例である。本発明の範囲内の薬品を用いることにより、比較例 4, 5 よりも良好な接着性を示すことがわかる。

なお、各接着剤組成物を用いたゴム物品につきチューブ疲労性試験を行ったところ、本発明の範囲内の接着剤組成物を用いた物は、すべて、範囲外の接着剤組成物を用いた物よりも良好な結果を示した。

【0072】

性能等

ア) 比較例 5

a) 接着力：初期、8.4 N/本、熱劣化後、1.3 N/本、高温 0.6 N/本

b) 硫黄反応熱量：34 J/g

c) 配合材料と配合比：BN 27 が 30%、EX 614 が 45%、残りは A (合成例 1 の重合体)

d) 総合 0.6 N/本

イ) 比較例 6

a) 接着力：初期、23.4 N/本、熱劣化後、1.1 N/本、高温 1.1 N/本

b) 硫黄反応熱量：113 J/g

c) 配合材料と配合比：BN 27 が 30%、EX 614 が 45%、残りは A (合成例 2 の重合体)

d) 総合 0.7 N/本

ウ) 実施例 43

a) 接着力：初期、25.3 N/本、熱劣化後、10.1 N/本、高温 1.6 N/本

b) 硫黄反応熱量: 68 J/g

c) 配合材料と配合比: BN 27 が 30%、EX 614 が 45%、残りは A (

合成例 3 の重合体)

d) 総合 1.5 N/本

考察

ア) より架橋性反応基がないと、ポリマー粒子界面の接着が悪くなく、初期接着性能がでない。

イ) より、炭素-炭素 2 重結合が多くなると、接着剤組成物の硫黄加硫性 (反応熱) が大きくなり、熱下の化学的反応 (硫黄加硫) による接着低下が発生し、熱劣化後接着力が低くなる例がある。

【0073】

【発明の効果】

本発明によると、接着初期および常温での使用のみはならず高温条件下においても接着劣化耐久性が十分な接着剤組成物、このような接着剤組成物で処理したコード形状等の樹脂材料、およびこのような樹脂材料で補強した耐疲労性に優れたゴム物品を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 接着初期、常温・高温条件下の接着劣化耐久性が十分な接着剤組成物、およびこの接着剤組成物処理コード、およびこのコードで補強した耐疲労性に優れたゴム物品を提供する。

【解決手段】 本発明の接着組成物は、側鎖に自己架橋性を有する官能基を少なくとも1つ有し、主鎖が炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体由来の単位からなる重合体(A)と、エポキシド化合物(B)と、極性官能基を2つ以上有するベンゼン誘導体、極性官能基を2つ以上有するメチレンジフェニレン類、およびエポキシ基またはイソシアネート基と反応し得る官能基を分子中に2つ以上有する重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の接着促進剤(C)と、を含む。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名 株式会社ブリヂストン
